

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-053723

(43)Date of publication of application : 24.02.1998

(51)Int.Cl.

C09C 1/50  
 C08K 3/04  
 C08L 21/00  
 // C01B 31/02

(21)Application number : 08-224682

(71)Applicant : HASEGAWA HIROSHI

(22)Date of filing : 08.08.1996

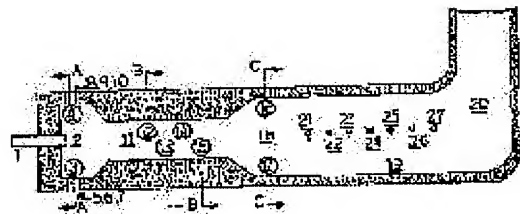
(72)Inventor : HASEGAWA HIROSHI

## (54) NOVEL CARBON BLACK

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a novel carbon black improved in abrasion resistance, hysteresis characteristics, reinforcing properties and processability by specifying its nitrogen adsorption specific surface area and its aggregate size distribution index.

SOLUTION: The amount of a fuel fed into a reaction chamber 11 from feed ports 2 and 3, the amount of an oxygenous gas and/or a fuel oil fed into a combustion chamber 2 from feed inlets 5-10, the amount of an oxygenous gas or feedstock oil fed into the Venturi reaction zone 11 from feed ports 12-15 and the amount of an oxygenous gas or a feedstock oil fed into the Venturi rear reaction chamber 18 from feed ports 16 and 17 are being regulated, while the position where cooling water is injected and sprayed into a reaction continuation and quenching chamber 19 is adjusted to obtain a carbon black satisfying the relationships:  $0.385 + (0.0005 \times N2SA) \geq Z \geq 0.218 - (0.0005 \times N2SA)$  (wherein N2SA is the nitrogen adsorption specific surface area, and Z is the aggregate size distribution index).



$$Z = 0.8498 \times (\log_e D_{50} - \log_e D_{10})$$

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-53723

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月24日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 C 1/50	P B F		C 0 9 C 1/50	P B F
C 0 8 K 3/04			C 0 8 K 3/04	
C 0 8 L 21/00	K C T		C 0 8 L 21/00	K C T
// C 0 1 B 31/02	1 0 1		C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平8-224682	(71) 出願人	596123686 長谷川 浩 東京都世田谷区船橋 1-49-2
(22) 出願日	平成8年(1996) 8月8日	(72) 発明者	長谷川 浩 東京都世田谷区船橋 1-49-2

(54) 【発明の名称】 新規なカーボンブラック

(57) 【要約】

【課題】 耐摩耗性とヒステリシス特性又は補強性と加工性を具備したゴム組成物用カーボンブラックの提供

【解決手段】 反応帯域における原料、燃料、酸化性ガスの導入位置及び導入量を制御することにより アグリゲートサイズ分布の標準偏差に相当するZ値を窒素吸着比表面積との関係で一定範囲に調整する

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】窒素吸着比表面積( $N_2$  SA)とアグリゲートサイズ分布指数Zが下記の式で定義される範囲にあるカーボンブラック

$$0.385 + (0.0005 \times N_2 \text{ SA}) \geq Z \geq 0.218 - (0.0005 \times N_2 \text{ SA})$$

ここで Zは下記の数式で定義される値である

【数1】

$$Z = 0.84932 \times (\text{Log}_e D^{L_{50}} - \text{Log}_e D_{st}(\text{mode}))$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は自動車タイヤ用その他の自動車用部品若しくは工業用ベルト、ホース又はその他のゴム製品に配合するカーボンブラック及びそのカーボンブラックを配合したゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】カーボンブラックは天然ゴム又は種々の合成ゴムに添加、配合してそれらのゴムに補強性、耐摩耗性などを付与することができる。しかし、ゴム製品は種々の分野、製品に使用されるためにカーボンブラックの性質は製品ごとに異なり、例えば自動車タイヤの場合には当該タイヤに耐摩耗性、低発熱性を有することが要求され、またその他の自動車用部品には耐久性が、さらにベルト、ホース等のゴム製品一般には加工性、作業性、押出性などの種々異なった特性が要求される。このためこれらの目的ゴムに使用するカーボンブラックは上記の特性を考慮して最も適切なものを選択使用する必要がある。

【0003】前記のゴム特性の各項目はゴムに配合するカーボンブラックの物理化学的特性によつて大きく影響を受けることはよく知られている。カーボンブラックの基本的特性としては粒子径または比表面積、粒子同士のつながりであるストラクチャー及び表面性状が代表的なもので、カーボンブラックを配合したゴム組成物の性質はこの三者の組み合わせによつて左右されることが経験的に知られている。

【0004】カーボンブラックの粒子径の評価方法には電子顕微鏡による直接計測法が、また表面積の評価方法としては電子顕微鏡により撮影した投影表面積を直接計測する方法、BET法による窒素吸着比表面積( $N_2$  SA)又はその他の気相吸着による方法、あるいはヨウ素、ジフェニルグワニジン(DPG)、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド(CTAB)等を含む溶液の液相吸着による方法が選択的に使用されている。なお、粒子径と比表面積は一般に反比例する関係にあるため粒子径が小さくなるほど比表面積が大きくなる傾向がある。粒子径の小さいすなわち比表面積の大きいカーボンブラックを例えば自動車のタイヤトレッド用ゴム組成物に配合した場合にはタイヤの補強性、耐摩耗性が向上する一方で発熱性等のヒステリシス特性は増加する傾向がある。

【0005】また、ストラクチャーはカーボンブラックを電子顕微鏡で観察した場合に見られる鎖状のつながり

として定義され、カーボンブラックの空隙量が多いほど鎖状の構造が発達していることが経験的に知られている。関係で、ストラクチャーの実用的測定としては専らあまに油のような油の吸収量を測定する方法が古くから使用され、ジブチルフタレート吸収量(DBP)がJIS K6210に規定されている。また近年はカーボンブラックを24,000PSi(165MPa)の圧力で4回の繰返し圧縮処理した後にDBP吸収量を測定する、いわゆる24M<sub>4</sub>DBP(Crushed DBPともいう)がASTM D3493に規定されている。ストラクチャーの構造の発達しているすなわちジブチルフタレート吸収量の大きいカーボンブラックをゴムに配合すると、配合ゴム製品の押出し特性や引張強度などを向上させることができる。

【0006】またカーボンブラックは炭素100%の物質ではなく、その表面に種々の官能基を有して、それらは表面性状として表現される。表面性状の評価方法はそれらの個々の官能基を化学的に測定する方法もあるが、工業的に一般に使用されている方法はpHで、JIS K6201にも規定されている。しかし、これらのカーボンブラック特性はカーボンブラックを一つの塊として捉えたマクロ的なものであり、近年の技術進歩に伴って各種ゴム製品にも特殊な特性が要求されてきている情勢下においては、これらの基本的特性又はその組み合わせのみから配合ゴム組成物の特性を充分に把握することは困難となつてきている。

【0007】そのため、カーボンブラックのミクロアグリゲート構造をストークスの原理によつて光学的に測定、解析する手法が開発され、カーボンブラックのアグリゲートサイズのモード径、すなわちアグリゲートサイズ分布の平均直径とアグリゲートサイズ分布の最多頻度値の50%点における分布幅(以下『半値幅』という)の組み合わせによつてカーボンブラックの特性を特定し、かかるカーボンブラックを特定のゴム種に配合した場合に配合ゴムの物性を改善することができるという提案が多くなされている。例えば特開昭56-106936号、特開昭57-108163号、特開平2-34643号、特開平3-281549号等はカーボンブラックの比表面積又は粒子径特性及びストラクチャー特性等を何らかの方法で特定してアグリゲートサイズモード径と半値幅を一定の範囲に限定するという提案であり、また特開昭62-104850号、特開昭62-277443号、特開平3-111455号、特開平6-506870号、特開平6-93136号、特開平6-93137号などのようにカーボンブラックのアグリゲートサイズ分布の半値幅とアグリゲートサイズモード径の比を一定範囲に限定するという提案、さらに特開昭59-47263号、特開昭62-30137号、特開平1-201367号、特開平2-11664号、特開平3-227343号のようにカーボンブラックのアグリゲートサイズモード径などを他のカーボンブラック特性との組み合わせで表現した提案等の種々のものがある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし カーボンブラックのアグリゲートサイズモード径と半値幅の関係を一律に定めただけでは アグリゲートサイズモード径と半値幅のいずれかの値が変化した場合には他方の値も変化するため 例えば半値幅の分布が狭いといっても アグリゲートサイズモード径が小さくなったためか又は分布自体が狭くなったのか区別がつかないことになる したがってこの区別を明確にしてカーボンブラックの特性を特定するためには このアグリゲートサイズ分布が近似的に対数正規分布に従うことを利用して その標準偏差に相当する一定の因数を導入し アグリゲートサイズモード径と半値幅の関係を表現することが有効な手段となってくる

【0009】

【課題を解決するための手段】ここでいう因数Zは凝集体分布曲線における標準偏差に相当するもので かかる因数を導入してアグリゲートサイズモード径と半値幅の関係を調べてみると タイヤのトレッド部分のゴム組成物用途に使用される比表面積の比較的大きいカーボンブラックと タイヤのトレッド以外の部分 すなわちカーカス部分やその他の自動車部品用途のゴム組成物に使用される比表面積の比較的小さいカーボンブラックの場合の両者において 因数Zをカーボンブラックの比表面積( $N_2S_A$ )との関係において一定の数式で表現することとした場合に カーボンブラックを配合したゴム組成物に従来のカーボンブラックでは達成不可能であった新たな特性を付与することができることを見い出した

【0010】現在 ゴム配合用に使用されているカーボンブラックは主にオイルファーネス法で製造されていて 芳香族系の液状油を不完全燃焼させて得られる煤状物で 10~100nm個の炭素原子が結合して単位粒子となり さらにこれらの単位炭素粒子が互いに融合してストラクチャーを形成しているものと考えられ カーボンブラックをゴムに配合した場合には最小分散単位であるアグリゲートとして存在していることがカーボンブラックを配合したゴムの電子顕微鏡写真等で確認されている このアグリゲートサイズの測定は 従来は十分に液体中に分散したカーボンブラックの電子顕微鏡写真を撮影し その形状を分類、計測するという方法でアグリゲートの大きさの測定が行われたこともあった しかし カーボンブラックの個々のアグリゲートの形状が不規則であるために定量的に評価するのは容易ではないため カーボンブラックの評価手法として実用的ではなかった

【0011】そのため超音波を使用してカーボンブラックを一定の溶媒中に均一に分散させて この分散溶液に遠心力を作用させるとアグリゲートサイズが大きいほど早く沈降するというストークスの原理を応用した遠心沈降法による解析手法が開発され 実用に供されるようになってい アグリゲートサイズの測定は具体的には経過時間ごとにある一定点を通過するアグリゲートの量を

吸光度として連続的に測定し 経過時間と吸光度の関係曲線を求めることにより行われる 経過時間はストークスの法則に基づいてアグリゲートの大きさに換算することができ 吸光度はそのアグリゲートの大きさの分布を表すことになる この測定曲線の一例を図1に示すが この測定曲線を用いてカーボンブラックアグリゲートサイズのストークス相当径は以下の数式によるKによって算出される。

【0012】

【数2】

$$d = K/\tau$$

この数式においてdはアグリゲートのストークス相当径(nm)を  $\tau$ はアグリゲートの沈降に要する経過時間を またKは測定条件により決定される定数である。

【0013】

【発明の実施の形態】この測定法で求められたアグリゲートの大きさを自然対数を底として表した数値を横軸に 吸光度すなわちアグリゲートサイズの分布量を縦軸にして表した場合 ほぼ図1に示すように この分布曲線は対数正規分布を示すことが確かめられている この図1の測定曲線において最大吸光度 $A_p$ に達するまでに要する時間を $T_p$ とし、 $A_p$ の50% すなわち最大吸光度の50%に相当する吸光度に到達するまでに要する時間を $T_n$ および $T_s$ とすると

【数2】によって換算されたカーボンブラックアグリゲートのストークス相当径は図2ではそれぞれ $D_{st}(\text{mode})$ 、

【数3】

$$D_{s0}$$

及び

【数4】

$$D_{s0}$$

に対応している ただしここで $T_n < T_s$ である なおここでカーボンブラックのアグリゲートサイズ指数は

【数5】

$$0.84932 \times \log_{10} [D_{s0} / D_{st}(\text{mode})]$$

で定義される

【0014】カーボンブラックの最大頻度ストークス径は通常アグリゲートサイズ分布曲線における極大値を示すときの値であるが 分布曲線が正規分布に近似していると仮定するとその平均値に相当することになり 図2における $D_{st}(\text{mode})$ で表示される 従ってこの $D_{st}(\text{mode})$ が大きければカーボンブラックの粒子径は大きくなる傾向があり かかるカーボンブラックを配合したゴムは高い反発弾性を示す一方で耐摩耗性は低下するという傾向にある

【0015】そのために通常の市販カーボンブラックにおいては反発弾性で代表される動的特性は $D_{st}(\text{mode})$ と比例する傾向がある一方で 耐摩耗性は $D_{st}(\text{mode})$ と反比例する傾向にあるので 反発弾性と耐摩耗性を兼備させることは $D_{st}(\text{mode})$ の大きさの制御のみではほとんど不

可能であり さらにアグリゲートサイズを遠心沈降分析法で評価した場合 アグリゲートの最大頻度値であるDst(mode)値とその分布 すなわち通常は図2に表示するように

【数6】

$$\Delta \text{Dst} = D_{50}^L - D_{50}^S$$

で評価される値との関係においてその一方の値、例えば【数3】が大きくなると

【数4】の数値も大きくなるので 本来の意味で本発明でいうところの代表値Dst(mode)に対して分布がどのように変化したかを評価することも不可能である

【0016】この問題点を解決するために例えば特開昭62-129324号、特開昭63-301243号のように性能の異なるカーボンブラックを数種類混合して このような混合カーボンブラックをゴムに配合して所望の性能を発揮させる方法もあるが ゴム配合作業工程における作業性、ゴム製品の加工性、加硫性等のすべての要件に適合したカーボンブラックを得ることは不可能に近く また現実的でもない

【0017】このため本発明者等は単一製品のカーボンブラックを配合したゴム組成物の動的特性に対するアグリゲートサイズの影響に関して最多頻度アグリゲートサイズよりも大きいアグリゲートの大きさが 上述した反発弾性と耐摩耗性の両者を同時に向上させるという二律背反の条件を解決する重要な要因となっていることを実験的に確認し

【数1】で定義される数値Zを導入することによって問題を解決した ここでZという因子を導入した理由は カーボンブラックのアグリゲート分布のストークス式で得られる相当径Dの対数(底は自然対数のe)を縦軸に 吸光度を横軸にとって図示すると 図1のように頻度分布曲線はほぼ対数正規分布に近い分布曲線になる。しかし図2に示すように

【数7】

$$\Delta \text{Dst}$$

の値の大小関係だけでは必ずしも頻度曲線のパターンを特定することはできない この理由は正規分布の確率密度関数は一般に

【数8】

$$f(x) = [1/\sqrt{2\pi}\sigma] \times \exp\{-(x-\mu)^2/2\sigma^2\}$$

(ここで $\mu$ は母平均値、 $\sigma$ は母標準偏差である)

によって定義され 頻度分布曲線のパターンは標準偏差の値によって変わるからである したがって頻度分布曲線のパターンを決定するためには標準偏差又はその類似の因子を導入してやる必要がある

【0018】この問題を解決するため 最多頻度アグリゲートサイズ値であるDst(mode)値及びDst(mode)値よりも大きいアグリゲートサイズ側であってDst(mode)の50%の頻度値を有するアグリゲートサイズ値である

【数3】で定義される2つの値から計算されるアグリゲートサイズ分布指数Zを カーボンブラックの窒素吸着比表面積( $N_2SA$ )との関係で一定範囲に限定することにより タイヤトレッド部分に使用される比較的比表面積の大きい いわゆるハード系カーボンブラックにおいては従来の同級品のカーボンブラックの反発弾性を維持しながら高い耐摩耗性を付与することができ 一方タイヤカーカスや自動車部品用に使用されるいわゆるソフト系のカーボンブラックにおいては 従来の同級品のカーボンブラックの反発弾性を維持しながら そのようなカーボンブラックを配合したゴム製品に高い補強性と良好な押出特性を付与することができることを見出した。

【0019】本発明は前述したようにカーボンブラックアグリゲートの自然対数と吸光度、すなわちカーボンブラックアグリゲート出現頻度がほぼ正規分布を示すことを利用し Dst(mode)と

【数3】の数値を用いてその分布の標準偏差と近い意味を持つアグリゲート分布指数Zを定義することにより 分布状態を評価するという 全く新しい概念を導入することが本発明の基礎となっているのであり このZが導入されたことにより分布の形状がどのようにになっているかを判断できる基準が初めて得られたのである このZという評価基準を定義することにより単に

【数7】の値が大きくなったとしてもDst(mode)との関係であるZの値としては逆に小さくなっているというなどの評価ができる。ここで『その分布の標準偏差と近い意味を持つ』としたのは 対数正規分布の一般式における幾何平均径は分布が完全対称形であればDst(mode)径と一致するが 分布曲線は完全対称形ではないので 他の中心値を示す代表値である最多頻度値を与えるモード値のDst(mode)を使用していることと また標準偏差を評価する分布曲線が完全対称形ではないのでDst(mode)よりも大きい側の片方の分布曲線のみを使用しているためである

【0020】ここで Zという因数を導入するための計算方法について簡単に説明しておく以下になる いまカーボンブラックのアグリゲート分布が対数正規分布になっていると仮定した場合には確率密度関数をF(d)で表すと以下のような式になる

【0021】

【数9】

$$F(d) = \{\Sigma n / (\text{Log. } \sigma g \sqrt{2\pi})$$

$$\times \exp\{-0.5(\text{Log. } d - \text{Log. } dg) / \text{Log. } \sigma g\}^2$$

ここで、dg:幾何平均径、d:測定値、 $\sigma g$ :幾何標準偏差  
 $\Sigma n / (\text{Log. } \sigma g \sqrt{2\pi})$ :係数である。

ここにおいて式中の係数をAとし 測定値dが幾何平均値dgであるとしたときの確率密度関数F(dg)を求めると以下のようになる

【0022】

【数10】

$$F(dg) = A \times \exp(-0.5(\text{Log}.d - \text{Log}.dg)/\text{Log}.\sigma g)^2 \\ = A \times \exp(0) \\ = 0$$

F(dg)すなわちAはこの密度関数における最大値を示すことになる  
ここでさらにF(d)が0.5Aとなる点での測定値をdzとすると次式のようになる

【0023】

【数11】

$$F(dz) = 0.5A \\ A \times \exp(\text{Log}.dz - \text{Log}.dg)/\text{Log}.\sigma g)^2$$

【0024】この式の両辺をAで除し 対数をとると以下に示す式が導かれる

【0025】

【数12】

$$\text{Log}.0.5 = -0.5(\text{Log}.dz - \text{Log}.dg)/\text{Log}.\sigma g)^2$$

【数13】

$$\text{Log}.\sigma g = (\text{Log}.dz - \text{Log}.dg)/\sqrt{-2 \times \text{Log}.0.5} \\ = 0.84932 \times (\text{Log}.dz - \text{Log}.dg)$$

ここで

【数2】と図2を対比して dgの代わりに他の代表値である 分布の最多頻度値Apを与えたとともに ストークス径Dst(mode), またDst(mode)よりも大きい側にあり 最大頻度の50%となるストークス径を

【数4】とすると dgはほぼDst(mode)に等しく dzはほぼ

【数4】に また

【数13】はほぼZとみなすことができるので

【数1】が定義されることになる

【0026】本発明者らが 多くの市販されているカーボンブラックについてZ値とカーボンブラックの窒素吸着比表面積との関係を調べてみると いずれもこの関係式の範囲から外れているために 例えばタイヤトレッド用に使用されるいわゆるハード系カーボンブラックでは反発弾性と耐摩耗性という二律背反性の兼備という条件を満足することはできず またタイヤトレッド部以外の用途 例えば自動車部品用途に使用されるカーボンブラックにおいては補強性と押出特性の両者が均衡していない

【0027】本発明において そのアグリゲート分布指数Zをカーボンブラックの窒素吸着比表面積との関係において一定範囲に限定することにより ほぼ同等の窒素吸着比表面積およびDBP吸収量を有するカーボンブラックと比較して タイヤトレッド用カーボンブラック すなわちいわゆるハード系カーボンブラックにおいては反発弾性を同レベルに維持しながら耐摩耗性を大幅に向上さ

せることが可能であり またタイヤトレッド用途以外のカーボンブラックにおいては 補強性を同等レベルに維持しつつ押出特性を向上させることができる。すなわち ハード系カーボンブラックにおいては耐摩耗性と反発弾性の両性能を兼備したカーボンブラックが またソフト系カーボンブラックにおいては補強性と押出特性の両性能を兼備したカーボンブラックを容易に製造することが可能となる。

【0028】

【実施例】以下に本発明カーボンブラックの製造例を示すが オイルファーネス法カーボンブラックの製造は一般に円筒形状のカーボンブラック製造装置の軸方向又は接線方向に燃料を導入して燃焼させ この高温燃焼ガス流を反応帯域へ移動させながら高温ガス流中に炭化水素原料を噴霧し 前記原料油の不完全燃焼化によりカーボンブラック生成反応を惹起せしめ このようにして得られたカーボンブラック懸濁ガス流を急速冷却して反応を停止させ サイクロン、バグフィルター等の捕集装置を通過させてカーボンブラックを回収し 造粒、乾燥工程を経る一連の工程からなる

製造装置内に噴霧される炭化水素原料油をカーボンブラックに変換するのに必要な熱量は炭化水素原料油の部分燃焼によって供給されるのは避けられないが そのほとんどは燃料の燃焼熱によって補給される

【0029】本発明に使用するカーボンブラック製造装置も基本的にはこの構成に従うが以下のような特徴を有している すなわち ガス状炭化水素原料又は液体状炭化水素原料を同一の燃焼室内で利用でき かつカーボンブラック生成反応系外の空間内で完全燃焼せしめ この高温ガス流の包含する熱量をカーボンブラック生成反応に効率的に寄与できるようにした製造装置であって 燃焼室前面に接線方向位置に中心軸を有する酸素含有ガス導入孔と燃料導入孔を併有する二流体バーナー1を有し この二流体バーナーとは別個の独立した少なくとも2個の燃料流体導入孔3,4を設置し 酸素含有ガスを前記燃料導入孔に導入して燃料流体との流動方向を相違させることにより 前記二流体の混合効率を著しく向上させ 炭化水素原料油を導入する時点では燃料の完全燃焼化が達成できるように構成されている

【0030】また本発明の製造装置はカーボンブラック生成反応室前半部分に前記の燃料流体導入孔3,4に加えて少なくとも2個以上の酸素含有ガス及び/又は燃料流体の導入用導管5,6,7,8,9,10を設けて 前記導管への各流体の導入割合及び速度を変更することによりカーボンブラックのアグリゲートサイズ分布の調整を容易に制御できる構造になっている 本発明の装置について具体的に説明すると 図3のように内径450mm 長さ300mmの円筒形状であって該円筒の中心部に軸方向に向かって設置した水冷ジャケット付ガイドで固定された二流体バーナー1を有する燃焼室2と 前記燃焼室前半部分において設置さ

れた接線方向に中心軸を有し 内径100mmの2個の第1の酸素含有ガス導入孔3及び4と 前記第1の酸素含有ガス導入孔とは独立した内径25mmの6個の放射状の第2の燃料導入孔及び/又は酸素含有ガス導入孔5,6,7,8,9及び10を設けている なおこの燃料導入孔及び/又は酸素含有ガス導入孔は図4に示すような構造からなっている

【0031】酸素含有ガスと燃料流体は異なる導入方向で かつ独立した流れとして 燃焼室2内に導入されるがこの流通方向の相違と独立性は酸素含有ガスと燃料流体との混合効率を著しく高めて燃焼速度の向上をもたらす アグリゲートサイズ分布の調整に寄与する また酸素含有ガス導入孔に近接した燃料流体導入孔から導入された燃料流体は酸素含有ガスと効果的に混合され 燃焼しながら旋回方向の下流側にある燃料流体導入管から導入された燃料流体の混合を促進するとともに その火炎伝播効果により燃料流体の完全燃焼化を短時間のうちに順次達成できる

【0032】このような構造にすることにより 燃焼室2の大きさをあまり大きくすることなく燃焼室前頭部で燃料の完全燃焼が完結するため 種々の特性を有する燃料及び原料種とその導入量に応じて 燃料流体導入孔数及び導入量を容易に変更でき 燃焼室2における燃料負荷率(単位体積当たりの発生熱量)の制御が容易になり この点からもアグリゲートサイズ分布の調節に有効である さらに本発明で使用する装置は前記燃焼室に連結した250mmの最狭内径であって 長さ255mmのベンチュリー部を有する反応帯11と 前記ベンチュリー部の上流側すなわち狭径収斂部分において 第1の酸化性ガス導入孔の旋回方向に対して順方向(正接)又は逆方向(逆接)で導入できるように設けた同一断面の上下端を通り 図5の12,13,14,15で示される内径40mmの少なくとも2組の第2の酸素含有ガスおよび/又は原料導入孔と ベンチュリー部の後部反応帯域18に設置した図6の16,17で示される内径40mmの1組の第3の酸素含有ガス及び/又は原料導入孔が設置され これら第3の導入孔の下流側の反応終了帯域19に冷却水圧入噴霧導入孔21,22,23,24,25,26,27を設置した内径500mm,長さ400mmの反応継続域とからなり 全体が耐火物で被覆されている なお反応終了帯域19の後部は連結管20によりバグフィルター等の捕集装置(図示しない)に接続している

【0033】なお本装置においてはアグリゲートサイズ分布の調節を容易にするために ベンチュリー部反応帯域及び後部反応帯の原料導入孔及び/又は酸素含有ガス導入孔は防熱ジャケットを設けて挿入,引抜きが自在の構造で取り付けられ また冷却水圧入噴霧器も同様に挿入,引抜き自在構造になっている

燃焼室における酸素含有ガスおよび燃料の供給量及び第3の導入孔からの酸素含有ガス及び/又は原料の供給条件および旋回方向などを適宜調節して 窒素吸着比表面積( $N_2SA$ ) ストラクチャー(DBP, 24M<sub>4</sub>DBP) トルエン着色透

過度,比着色力,アグリゲート最多頻度値およびアグリゲートサイズ分布指数Zの異なるカーボンブラックを製造した。より詳しくは窒素吸着比表面積( $N_2SA$ )及びヨウ素吸着量の制御は原料油導入量と導入酸化性ガス量の比率により調整を行い 窒素吸着比表面積( $N_2SA$ )を大きくする場合又は粒子径を小さくする場合には酸素含有ガスの導入量を増し 一方窒素吸着比表面積( $N_2SA$ )を小さくする場合又は粒子径を大きくする場合には酸素含有ガスの導入量を減らして制御した

【0034】また比着色力, 24M<sub>4</sub>DBP, アグリゲートサイズ分布及びZ値の制御は 主として反応室11における流動状態すなわち反応室に導入する酸素含有ガス導入量 特にNo.2,3導入孔から導入する燃料量と燃焼室2に設置したNo.5,6,7,8,9,10導入孔から導入する酸素含有ガス及び/又は燃料油とベンチュリー部反応帯11に設置したNo.12,13,14,15導入孔から導入する酸素含有ガス又は原料油導入量及びベンチュリー後部反応帯(反応室)18に設置したNo.16,17から導入する酸素含有ガス又は原料油導入量を調節することによって行った なお No.12,13,14,15の導入孔位置は模式的に表したもので具体的には反応帯11のベンチュリー部のいずれの位置に設定することも可能で この流動変化による効果は特にNo.12,13,14,15のいずれかの導入孔をベンチュリーの最狭径部に設置して原料油を導入した場合に顕著である

【0035】また単に酸素含有ガス量の調節のみでなく No.5■10導入孔からの燃料供給量を調節して ベンチュリー部での攪拌効果を増大させることによってもアグリゲートサイズ分布及びZ値を調節することができる すなわち燃料供給量が増加するとベンチュリー反応帯での流速とガスの密度が増大するために攪拌効果が顕著になるためで このような方法もアグリゲートサイズ分布及びZ値を調節するために有効な手段となる さらにこれに加えて原料油の導入位置も大きな制御因子となっている すなわちベンチュリー部の入り口に近い個所で原料油を導入した場合には ベンチュリー部の燃焼ガスの流動速度 密度が増大した状態で原料を導入することとなり このような手段によってもアグリゲートサイズ分布及びZ値は小さい側に移動し 逆に原料油の導入をベンチュリー反応帯域よりも下流側に移動した場合には攪拌効果が不十分になる結果 アグリゲートサイズ分布及びZ値は大きくなる傾向がある ただし 原料油の導入孔は1箇所に限定するのではなくこれらの数箇所から分割して導入することもでき 副次的に導入する酸素含有ガスについても同様である このため表1,2に示した『原料油主導入位置』とは製造炉において最も前方の導入孔の位置をいう なおベンチュリー後部反応室18の前半部分に酸素含有ガス及び/又は燃料流体を導入するための少なくとも2個の導入管16,17が設けられているが この導入管はトルエン着色透過度を最終的に調節することを主な目的とするもので 通常の反応条件においてこの導入管か



ら酸素含有ガスのみを導入すると予期しない酸化反応が急速に生ずることになる

【0036】なおアグリゲートサイズ分布及びZ値の調節は反応継続兼急速冷却室19での冷却水圧入噴霧位置を調節することによっても行うことができる すなわち噴霧位置を炉の前方に設定すれば反応室領域は縮小し また噴霧位置を炉の後方に移動すれば反応室領域は拡大することになるからである さらにアグリゲートサイズ分布及びZ値の調節は冷却水圧入量によっても可能であることが経験的に知られている すなわち冷却水量が増加すると反応ガスの温度が下がる結果 反応ガス量は小さくなるが その一方で導入水に起因して発生する水蒸気量が増加する結果 全体としてのガス量は導入水量の微妙な調節によっても達成できることになる

【0037】原料油としては比重(15/4℃)1.130、動粘度16.8cSt(50℃) 残留炭素9.5% 初留点202℃,BMC1(米国鉦山局の相関指数でこの値が高いほど芳香族性が高い)160の性状を有する炭化水素原料を使用した また燃料油としては比重(15/4℃)0.980の性状を有する軽質炭化水素原料,例えばナフサ又は灯油を使用した しかし原料油,燃料油はここに挙げた特性のものに限定されるものではなく 原料油としては石油蒸留残渣油,熱分解残渣油が また燃料油としては前記原料油又は天然ガス等のものを生産者で自由に選択して使用することができる

前記の原料油及び燃料油を使用して 前記カーボンブラック製造条件により製造した各種カーボンブラックの製造条件及びこの条件により製造したとき得られるカーボンブラックの特性を表1,2に示す

なお沈降分析によるカーボンブラックアグリゲートサイズの測定は英国 Joyce Loeb社製 Disk Centrifugeを使用して以下の測定条件及び手順に基づいて行った。

【0038】ソフト系カーボンブラックの場合には若干の非イオン系界面活性剤を加えた30%メタノール水溶液中に0.05■0.1%のカーボンブラックを加え 超音波処理を施して完全に分散させたものを測定試料とする Disk Centrifuge中に25容量%グリセリン水溶液をスピン液として15■30mlを注加し 回転ディスクの回転数を6000rpmとして 0.1■0.5mlの純水を注加して常法によりバッファラインを形成させた後 上記カーボンブラック分散試料液の0.2■0.3mlを注加する

分散液の注加と同時に記録計を作動させ 回転ディスクの外周近傍の一定点を沈降によって通過するカーボンブラックアグリゲートの量を光学的に記録して その量を時間に対するヒストグラムとして記録する。一方、ハード系カーボンブラックの場合には回転ディスクの回転数を8000rpmとし 注加するカーボンブラック分散試料液を0.02■0.03mlとする。

【0039】ストークス相当径dの計算は以下のように

する。この分析装置は回転する円盤上に試料液を滴下して円盤の外周近傍の一定点を沈降により通過するカーボンブラックアグリゲートの量を吸光度として光学的に測定し この測定量を時間に対する連続曲線として図1のように記録する 沈降時間から前記

【数2】により ストークス相当径に換算すると図1に示すようにカーボンブラックアグリゲート相当径とその頻度(数光度)の対応曲線が得られる 沈降時間を下記式によりストークス相当径に換算しカーボンブラックアグリゲートのストークス相当径とその頻度のヒストグラムを得る。遠心沈降分析法によって与えられるストークス径d(nm)は次式で与えられる

【0040】

【数14】

$$[(6.299 \times 10^9 \times \eta \times R) / \{t \times N^2 \times (\rho_p - \rho_c)\}]^{0.5}$$
  
この式において  $\eta$ は測定用カーボンブラック懸濁物分散用液体の粘性係数(センチポイズ)を  $R$ は $\ln(R_0/R_1)$  ただし $R_0$ は回転ディスク中心から測定点までの距離(mm)を  $R_1$ は回転ディスク中心から沈降開始点までの距離(mm)を,また $N$ は回転ディスクの回転数(rpm)を  $\rho_p$ は測定用カーボンブラックの密度(g/cc) すなわち $\rho_p=1.86$ を

【数15】

$$[(6.299 \times 10^9 \times \eta \times R) / \{N^2 \times (\rho_p - \rho_c)\}]^{0.5}$$
  
は測定用カーボンブラック分散用液体の密度(g/cc)を  $t$ は沈降に要する時間(分)を  $d$ はストークス相当径(nm)を表す ただしカーボンブラック懸濁物の測定温度,ディスクの回転数及び分散液量を一定とすると  $t$ を除く各項は定数となるので ここで $K$ を

【数14】のように定義すると

【数2】が得られる

【0041】例えば スピン液を25容量%のグリセリン水溶液25mlとし 測定温度を25℃,回転ディスクの回転数を6000rpmとした場合には $K$ の値は792.0となる。またスピン液として蒸留水17.5mlを注加し、測定温度を20℃とし 回転ディスクの回転数を8000rpmとした場合には280.5となる。従って 表1における $D_{st}$ は図2における $D_{st}(\text{mod } e)$ であり

【数7】は図2における

【数3】と

【数4】から求められる

【数6】であり

【数17】

$$\Delta D_{st} = [D_{st0}^2 - (D_{st})^2] / (D_{st0})$$

によって求められる なお

【数3】は

【数18】

$$c = (2/0.84932) \times D_{st}$$

で与えられる

その他のカーボンブラックの試験方法は以下の方法によ



った。

(1) ヨウ素吸着量, DBP吸収量, 比着色力, トルエン着色透過度の各項目についてはJIS K6221 1982

(2) 窒素吸着比表面積についてはASTM D3037-88のB法

(3) 24M<sub>4</sub> DBPについてはASTM D3493-88

【0039】

【表1】

	J220級				J35級				N550級			
	実施例		比較例		実施例		比較例		実施例		比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
原料油導入手量 (kg/hr)	2,000	2,200	2,000	2,000	2,000	2,300	2,070	2,000	2,000	2,100	2,000	2,000
原料油主導入位置: キャリ-ド-9下流側に (mm)	200	250	250	300	230	230	230	230	230	200	230	230
原料油予熱温度 (°C)	250	250	250	250	200	200	200	200	200	200	200	200
燃焼室導入燃料量 (kg/hr)	400	450	400	400	300	300	230	250	230	230	215	235
燃焼室導入空気量 (kg/hr)	9,000	8,400	8,000	6,600	5,400	6,100	5,000	4,400	4,000	3,900	3,600	3,300
反応室導入空気量 (kg/hr)	2,250	3,000	3,260	3,700	1,180	1,730	1,850	2,280	1,500	1,880	1,880	2,200
導入孔 No.12 (正接)	2,000	2,300	810	—	760	1,330	400	—	1,100	1,200	430	—
導入孔 No.13 (逆接)	—	700	730	2,230	—	600	480	600	400	—	540	820
導入孔 No.14 (正接)	250	—	750	—	400	—	500	750	—	480	500	740
導入孔 No.15 (逆接)	—	—	920	1,470	—	—	470	890	—	—	390	610
No.16,17孔導入空気量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30
上記条件で製造されたカーボンプラックの特性												
窒素吸着比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	115	118	117	118	115	75	76	77	74	42	41	40
ヨウ素吸着量 (mg/g)	121	120	118	121	73	72	70	75	70	40	41	43
DBP吸収量 (ml/100g)	114	113	115	114	123	122	124	126	124	109	111	110
24M <sub>4</sub> DBP吸収量 (ml/100g)	97	95	96	97	95	94	95	97	93	78	81	80
比着色力	118	117	115	117	138	98	101	106	96	68	67	65
D s t (nm)	102	108	107	113	134	132	133	135	130	230	208	215
D <sup>1</sup> <sub>50</sub> (nm)	158	139	133	150	202	190	222	173	238	338	298	254
△D s t (nm)	92	55	120	88	89	92	80	104	74	156	145	182
Z (-)	0.370	0.300	0.454	0.282	0.350	0.310	0.435	0.210	0.477	0.330	0.305	0.221
トルエン着色透過度 (%)	98	99	99	98	90	92	98	92	95	76	78	70

【0040】

【表2】

	N680級						N780級						N754級					
	実施例			比較例			実施例			比較例			実施例			比較例		
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
原料油導入量(kg/hr)	2,010	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
原料油主導入位置: マフラー下流側	230	200	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
原料油予熱温度(°C)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
燃焼室導入燃料量(kg/hr)	150	300	150	180	150	300	150	180	150	300	150	180	150	300	150	180	150	180
燃焼室導入空気量(kg/hr)	2,300	3,400	2,270	3,000	2,300	3,400	2,270	3,000	2,300	3,400	2,270	3,000	2,300	3,400	2,270	3,000	2,300	3,000
反応室導入空気量(kg/hr)	1,050	1,250	1,080	1,400	1,050	1,250	1,080	1,400	1,050	1,250	1,080	1,400	1,050	1,250	1,080	1,400	1,050	1,250
導入孔 No. 12(正接)	820	650	250	—	820	650	250	—	820	650	250	—	820	650	250	—	820	650
No. 13(逆接)	—	470	260	420	—	470	260	420	—	470	260	420	—	470	260	420	—	470
導入孔 No. 14(正接)	630	130	300	220	630	130	300	220	630	130	300	220	630	130	300	220	630	130
No. 15(逆接)	—	—	270	680	—	—	270	680	—	—	270	680	—	—	270	680	—	—
No. 16, 17孔導入空気量	—	—	—	60	—	—	—	60	—	—	—	60	—	—	—	—	60	—
上記条件で製造されたカーボンブラックの特性																		
燃焼吸着比表面積(m <sup>2</sup> /g)	25	24	23	25	26	23	23	24	23	23	23	24	23	23	23	23	23	23
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	24	25	24	26	25	22	23	22	25	22	23	25	22	23	22	25	22	23
DBP吸収量(ml/100g)	87	89	88	80	87	50	52	52	51	50	50	50	50	50	50	50	50	50
24M4DBP吸収量(11/100g)	72	70	70	70	69	50	52	51	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
比着色力	50	48	50	46	47	48	47	47	47	48	47	47	48	47	48	47	48	47
Dst (nm)	260	230	300	315	220	330	285	310	300	300	318	300	313	318	300	322	318	300
D <sub>90</sub> (nm)	382	325	486	399	351	494	410	533	377	501	474	462	474	462	474	462	474	462
△Dst (nm)	205	162	301	150	227	274	212	353	138	321	287	218	287	218	287	218	287	218
Z (-)	0.326	0.294	0.410	0.200	0.420	0.243	0.308	0.461	0.193	0.435	0.353	0.318	0.353	0.318	0.353	0.318	0.353	0.318
トルエン着色透過度(%)	70	65	70	80	60	55	53	50	60	57	58	50	58	50	58	50	58	50

【0041】カーボンブラックをバンバリーミキサーを使用して、表3に示す配合処方ではゴム配合し、得られたゴム組成物の測定試験を表3に示す測定条件で実施した結

果を表4,5,6に示す

【0042】

【表3】

【0043】

ゴム配合処方と試験条件

1. ゴム配合処方

	天然ゴム配合		SBR1500配合		SBR1712配合		E P D M 配合	
	天然ゴム(BSS#1)	100	SBR1500	100	SBR1712	137.5	EPDM	100
	カーボンブラック	50	カーボンブラック	50	カーボンブラック	65	カーボンブラック	100
	芳香族系油	10	芳香族系油	5			パラフィン系油	70
	ステアリン酸	3	ステアリン酸	1.5	ステアリン酸	1	ステアリン酸	1
	亜鉛華	5	亜鉛華	4	亜鉛華	5	亜鉛華	5
	硫黄	2.5	硫黄	2	硫黄	1.5	硫黄	1.5
	促進剤(MBTS)	0.6	促進剤(CZ)	1	促進剤(CZ)	1.75	促進剤(TS)	1.0
	老化防止剤(IPP)	1	老化防止剤(U)	1			促進剤(M)	1.5
合計		172.1	合計	164.5	合計	211.75	合計	280
配合手順	ASTMD3184準拠							
加硫温度	145℃ 30分							
2. ゴム試験条件								
ムーニー粘度	ML1+4 (130℃)				ML1+4 (100℃)			
ムーニー-スコーチタイム	t5L (130℃)				t5L (145℃)			
硬さ	JIS K6253準拠							
引張応力、引張強度及び伸び	JIS K6251準拠							
反発弾性	レジリエンススター使用 英国規格 (BS903 A8準拠)							
発熱度	ASTMD628準拠							
摩耗試験	ランボーン摩耗試験機使用 スリップ率25% (130#6の測定値に対する比率)							

【表4】

(10)

特開平10-53723

	天 然 ゴ ム 配 合											
	N220級						N851級					
	1	2	3	4	対照	5	6	7	8	対照	9	10
ムーニー粘度(ML1+4)	68	59	70	70	69	68	68	68	69	68	51	52
ムーニー粘度(t5L)	8.4	8.3	8.6	8.8	8.5	8.2	8.3	8.2	8.6	8.1	7.6	7.8
硬さ(JIS)	68	68	67	68	68	68	68	68	67	68	63	64
300%引張応力(Kg/cm <sup>2</sup> )	147	145	146	148	145	168	166	165	160	172	153	151
引張強さ(Kg/cm <sup>2</sup> )	280	287	281	273	285	268	254	258	263	265	261	270
伸び(%)	430	460	450	480	460	450	440	440	440	420	460	470
反発弾性	53	53	52	52	52	58	58	57	58	57	67	67
発熱度(℃)	25.2	25.5	25.8	26.5	26.5	23.1	23.3	22.8	23.2	23.5	18.7	18.8
耐摩耗指数(%)	121	123	118	115	120	105	105	102	99	100	73	74

【0044】

	N754級											
	N660級						N762級					
	13	14	15	16	対照	17	18	19	20	対照	21	22
ムーニー粘度(ML1+4)	44	43	42	45	45	45	39	40	41	40	39	41
ムーニー粘度(t5L)	9.5	9.3	10.0	10.3	9.8	9.8	9.0	9.2	9.5	9.5	9.6	9.5
硬さ(JIS)	58	60	60	59	58	57	57	58	57	56	58	56
300%引張応力(Kg/cm <sup>2</sup> )	138	136	133	129	135	116	112	112	113	115	100	102
引張強さ(Kg/cm <sup>2</sup> )	251	253	255	250	256	258	245	247	250	250	248	245
伸び(%)	460	480	490	480	500	480	490	500	520	500	460	450
反発弾性	71	72	72	71	71	72	73	73	72	72	73	73
発熱度(℃)	14.8	15.0	15.2	15.6	16.0	14.1	14.0	14.2	14.0	14.6	14.6	14.7
耐摩耗指数(%)	58	57	56	56	58	51	52	50	48	52	52	51

【表5】

S B R 1500 配合																																								
N220級														N351級														N550級												
1	2	3	4	対照	5	6	7	8	対照	9	10	11	12	対照	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	対照													
Δ-ニ-粘度(ML+4)														87	86	88	85	86	75	73	75	74	72	70	76	71	70	70												
Δ-ニ-粘度(15L)														38.6	39.2	38.8	39.0	37.8	37.6	37.5	38.2	38.0	38.5	37.7	38.1	38.4	39.2	39.5												
硬さ(JIS)														71	72	71	71	72	72	70	70	69	70	67	67	67	66	65												
300%引張応力(Kg/cm <sup>2</sup> )														223	220	218	222	225	212	215	218	211	211	193	195	190	189	195												
引張強さ(Kg/cm <sup>2</sup> )														328	330	327	321	335	307	301	300	306	308	282	289	251	257	263												
伸び(%)														450	450	460	440	450	400	420	410	430	430	410	420	420	440	420												
反発弾性														48.3	48.6	48.6	48.0	48.0	53.1	52.8	52.0	52.0	52.7	62.3	62.8	62.3	62.5	62.1												
発熱度(℃)														20.0	19.8	20.2	21.8	20.6	18.1	17.8	19.1	20.5	18.6	14.5	14.8	14.5	15.4	15.6												
耐摩耗指数(%)														130	131	125	129	128	113	112	106	111	109	74	75	72	69	72												
N660級														N762級														N754級												
13	14	15	16	対照	17	18	19	20	対照	21	22	23	24	対照	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	対照													
Δ-ニ-粘度(ML+4)														61	60	62	60	60	60	59	60	58	56	60	59	60	61	60												
Δ-ニ-粘度(15L)														48.1	48.3	48.5	47.1	45.2	51.8	52.6	53.4	56.8	52.3	55.3	56.0	56.2	57.5	56.2												
硬さ(JIS)														60	60	61	60	58	58	57	58	58	55	60	60	60	59	59												
300%引張応力(Kg/cm <sup>2</sup> )														138	136	135	139	145	108	106	108	106	105	94	95	92	93	90												
引張強さ(Kg/cm <sup>2</sup> )														211	210	208	205	210	202	203	202	186	205	189	185	185	190	191												
伸び(%)														480	480	470	470	460	520	540	550	530	550	560	530	540	520	530												
反発弾性														64.5	64.7	64.9	65.0	65.2	67.1	67.3	66.5	66.3	66.4	62.2	62.0	61.8	61.2	63.0												
発熱度(℃)														14.5	14.6	14.7	16.2	15.2	15.2	14.8	15.3	15.1	15.5	15.3	15.5	15.8	15.6	16.0												
耐摩耗指数(%)														54	53	52	50	53	48	47	45	46	48	47	47	46	45	47												

【表6】

	S B R 1 7 1 2 ギ ャ 配 合										E P D M ギ ャ 配 合									
	N20級					X351級					N550級									
	1	2	3	4	対照	5	6	7	8	対照	9	10	11	12	対照					
ムーニー粘度(MLI+4)	52.4	52.6	52.5	53.0	81.2	48.0	47.8	48.2	47.6	46.6	46.1	45.8	45.3	45.7	45.2					
ムーニー粘度(MLI+15L)	7.8	8.0	8.1	7.8	7.5	7.2	7.3	7.4	7.5	7.5	6.6	6.5	6.8	6.8	6.8					
硬さ(JIS)	61	61	61	60	61	63	63	62	63	62	70	70	70	71	71					
300%引張応力(Kg/cm <sup>2</sup> )	120	123	121	118	117	160	161	163	158	155	150	153	152	150	148					
引張強さ(Kg/cm <sup>2</sup> )	257	245	248	239	241	257	251	258	236	236	148	150	146	158	168					
伸び(%)	550	560	570	560	500	490	480	480	510	500	370	360	360	360	350					
反発弾性	18.4	18.5	18.3	18.8	18.7	23.2	23.2	23.4	23.5	23.3	58.8	58.2	58.5	58.2	59.8					
発熱度(°C)	42.8	42.2	43.3	43.0	43.3	40.9	41.2	41.5	41.0	41.5	39.1	39.5	35.4	40.8	40.3					
耐摩耗指数(%)	118	115	112	112	114	104	103	100	100	102	—	—	—	—	—					
押出特性(スワール(%))	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	98	98	96	91	88					

【0046】(1)カーボンブラックの各種グレードについて製造条件とZ値との関係を表1に示したが 実施例1, 5, 9, 13, 17, 21はZ値が規定範囲内にある場合で この条件としてはまず燃焼室導入空気量と反応室導入空気量の比率の大きいことが挙げられ 次いで反応室導入空気の供給位置を可及的前方にし かつ多量の空気量を導入することにより達成される また実施例2は燃料供給量を多くした場合 実施例6は原料油と燃料の両方を多くした場合 実施例10は原料油と燃料供給量は変えないで原料油をより上流側から導入した場合 実施例14は燃料供給量を多くした上で原料油をより上流側から導入した場合 実施例18は原料油供給量を多くするとともにその原料油をより上流側から導入した場合 実施例22は原料油, 燃料供給量のいずれをも多くし かつ原料油をより上流側か

	E P D M ギ ャ 配 合										E P D M ギ ャ 配 合									
	N550級					N754級					N754級									
	13	14	15	16	対照	17	18	19	20	対照	21	22	23	24	対照					
ムーニー粘度(MLI+4)	38.8	39.1	39.0	38.5	38.3	34.7	35.0	35.1	35.5	34.9	33.0	33.6	33.0	34.2	32.7					
ムーニー粘度(MLI+15L)	7.8	7.7	8.0	7.8	7.5	7.6	7.3	8.1	7.8	7.7	7.8	7.8	7.8	7.5	8.1					
硬さ(JIS)	68	68	68	67	67	67	67	67	66	67	65	65	65	64	65					
300%引張応力(Kg/cm <sup>2</sup> )	148	150	150	148	145	108	110	109	112	109	98	98	95	95	94					
引張強さ(Kg/cm <sup>2</sup> )	160	155	158	145	151	120	117	125	118	115	127	118	122	120	127					
伸び(%)	350	350	350	330	330	310	320	320	310	320	340	330	350	350	370					
反発弾性	60.0	60.5	60.2	60.3	61.0	63.0	62.9	63.2	62.7	62.3	63.3	62.8	63.3	62.1	64.3					
発熱度(°C)	33.2	33.0	33.4	34.1	34.5	35.5	35.8	35.8	35.7	36.2	32.0	31.8	32.2	32.0	33.0					
押出特性(スワール(%))	86	85	85	86	85	84	83	84	82	81	80	78	77	80	76					

ら導入した場合の例で これらの実施例から明らかなように原料油を炉内反応域のガス流速及び密度の大きい状態の箇所に導入することによってZ値を一定の範囲に限定することができる

【0047】これに対して比較例3, 7, 11, 15, 19, 23はZ値が規定範囲の上限を越える場合の例で この例では燃焼室導入空気量と反応室導入空気量の比率は対応する実施例に比較すると小さく すなわち総空気量は同一であるが反応室導入空気量は実施例に比較して少なく かつすべての反応室導入孔から少量の空気量をほぼ均一に導入した場合である 一方反応室導入空気量をさらに少なくした上 反応室後部から空気を導入するようにすると比較例4, 8, 12, 16, 20, 24に示すように Z値は著しく小さくなり規定値の下限を外れてしまうことになる

【0048】(2)次にZ値とゴム配合特性の関係についてみると表2の天然ゴム配合, SBR1500ゴム配合, SBR1712ゴム配合においてZ値が規定範囲内に存在するハード系カーボンブラック(N220級とN351級品)の実施例1,2及び5,6では反発弾性を同一レベルに維持しながら耐摩耗性が大幅に向上している状況がわかる。なお一般に反発弾性に代表されるゴムのヒステリシス特性は耐摩耗性と反比例する関係にあるが、この特性のどちらかのみの向上は従来技術によって容易に達成することができた。またゴム配合物の補強性の指標として一般には300%モジュラスが挙げられるが、300%モジュラスが増大するとそれに付随して耐摩耗性も増加する傾向があることは公知であるから、反発弾性と耐摩耗性の両立効果が成立する条件としては300%モジュラスがほぼ一定の条件下における反発弾性と耐摩耗性の関係をもって評価しなければならない。

【0049】これに対してZ値が規定範囲を上回る比較例3,7においてはいずれのゴム組成物においても反発弾性の向上は認められるものの耐摩耗性を対照品である通常の生産品レベルに維持することができていない。またZ値が規定範囲の下限以下になる比較例4,8では補強性の向上すなわち耐摩耗性の向上は維持できるが、反発弾性の低下を招くことになり、耐摩耗性とヒステリシス特性の二律背反特性を満足することはできない。

【0050】またいわゆるソフト系品種であるN550, N660, N762, N754級品については実施例9, 10, 13, 14, 17, 18, 21, 22において反発弾性を対照品の従来製品と同等レベルに維持しつつ各ゴム配合組成物の300%モジュラス及び引張特性で代表される補強性を向上させることができ、さらにEPDMゴム配合組成物の押出特性を有意に改善することができる。

一方、比較例11, 15, 19, 23はZ値が下記式の規定範囲の上限を越える例で、引張強さ等の補強的特性を従来対照品レベルに維持することができない。ソフト系品種にあってはハード系品種の場合と相違してZ値の補強性への寄与が大きくなっているという特徴がある。さらに比較例12, 16, 20, 24はZ値が下記式の規定範囲の下限以下の場合で、引張強度等の補強性の向上は維持できるものの押出特性が劣化している。

$$0.385 - (0.0005 \times N_2SA) \geq Z \geq 0.218 - (0.0005 \times N_2SA)$$

【0051】なお以上のZ値を制御する場合においてZ値を小さくすることにより所望のゴム配合特性を顕著に向上させるためにはZ値以外のカーボンブラックの他の物理化学的特性との関係についても考慮しておく必要がある。例えばソフト系カーボンブラックにおいてはまずJIS K6221 6.2.4に規定されているトルエン着色透過度は少なくとも30%以上であって75%未満を維持するように製造条件を設計する必要がある。トルエン着色度にかかる範囲に限定することにより、配合ゴム組成物の加硫特性、例えばムーニースコーチタイムを短くすることが

でき、この結果ゴム製品成形時の型流れを防止するとともに加硫工程での作業性を改善することができる。ただしトルエン着色透過度が30%に達しない場合は配合ゴムの汚染性が大きくなり好ましくない結果を招来する。またハード系カーボンブラックにおいてはトルエン着色透過度を低くすることはムーニースコーチタイムが短くなることになり加硫ゴムの焼け現象を生ずるという不都合を生じるため、少なくとも75%以上を維持できるような製造条件の設計をする必要がある。

【0052】次にヨウ素吸着量と窒素吸着比表面積の比( $IA/N_2SA$ )は0.90ないし1.10の間にあることが必要で、このような限定要件がクリアーできるような製造条件の設計をする必要がある。ヨウ素吸着量は分子量の大きいヨウ素を吸着媒体として使用しているためにカーボンブラック表面がタール状未分解物質などにより著しく汚染されていると異常に低い値を与える場合があり、ヨウ素吸着量と窒素吸着比表面積の比( $IA/N_2SA$ )が小さいカーボンブラック、特に粒子径の小さいハード系のカーボンブラックをゴムに配合すると焼け現象を生じ易く、また分散不良を生じる原因になるからである。

【0053】一方ヨウ素吸着量と窒素吸着比表面積の比( $IA/N_2SA$ )が大きいカーボンブラックはカーボンブラックのミクロ構造の発達が不十分であるために窒素吸着量が少なかったり、あるいは表面性状に異常があるためにヨウ素がカーボンブラック表面に吸着される以外の要因で消耗することによって起こるものと考えられ、かかるカーボンブラックをゴムに配合した場合にはゴムとの結合が不十分となる結果、補強性の劣化につながり好ましくないことになるからである。

【0054】

【図面の簡単な説明】

【図1】遠心沈降分析によりカーボンブラックアグリゲートを測定した場合の経過時間と吸光度との関係を示す測定曲線の一例である。

【図2】図1に示した曲線においてアグリゲートのストークス相当径の対数と頻度値の関係をプロットしたものである。

【図3】本願発明カーボンブラックの製造に用いられる装置の一例を示す縦断面図である。

【図4】図3のA部分の拡大断面図である。

【図5】図3のB部分の拡大断面図である。

【図6】図3のC部分の拡大断面図である。

【0055】

【符号の説明】

- 1 二流体バーナー
- 2 燃焼室
- 3, 4 酸素含有ガス導入孔
- 5■10 酸素含有ガス及び/又は燃料導入孔
- 11 ベンチュリ部反応帯域
- 12■17 酸化性ガス及び/又は原料導入孔

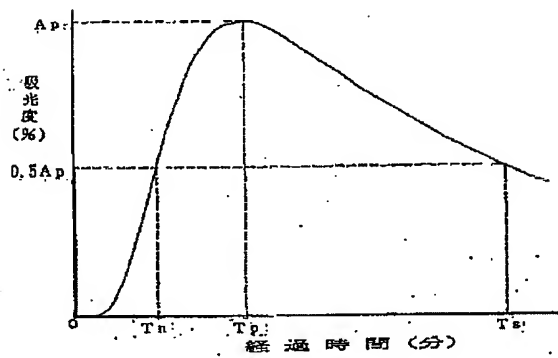


- 18 後部反応室  
 21 冷却水圧入噴霧導入孔  
 19 反応継続兼冷却水圧入帯域

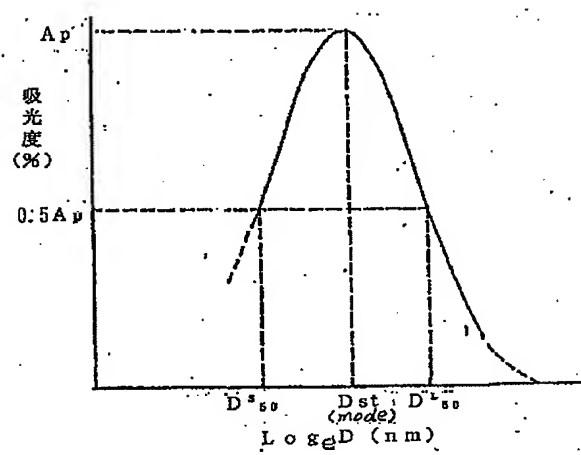
- 20 後部連結管  
 【数16】

 $\rho_L$ 

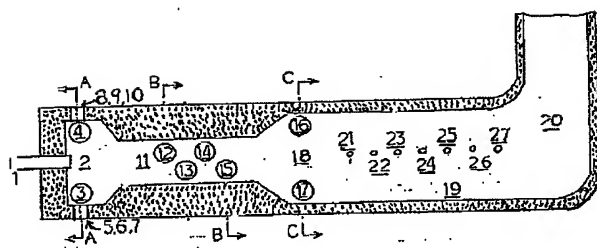
【図1】



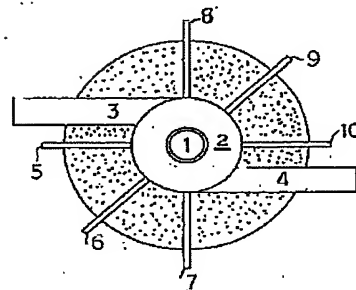
【図2】



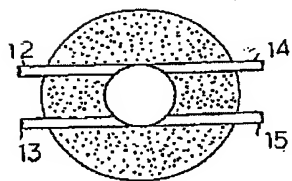
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

